



(11) Numéro de publication : **0 611 192 A1**

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt : **94400236.9**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> : **C01G 25/00, C01G 25/02,  
B01J 21/06**

(22) Date de dépôt : **04.02.94**

(30) Priorité : **10.02.93 FR 9301451**

(43) Date de publication de la demande :  
**17.08.94 Bulletin 94/33**

(84) Etats contractants désignés :  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL  
PT SE**

(71) Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE**  
**25, quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie Cédex (FR)**

(72) Inventeur : **Chopin, Thierry**  
**44, rue Auguste Poulain**  
**F-93200 Saint-Denis (FR)**  
Inventeur : **Vilmin, Gabriel**  
**25 Gordon Way**  
**Princeton, NJ 08540 (US)**

(74) Mandataire : **Dubruc, Philippe et al**  
**RHONE-POULENC CHIMIE**  
**Service IOM/BREVETS,**  
**25, quai Paul Doumer**  
**F-92408 Courbevoie (FR)**

(54) **Procédé de préparation de compositions à base d'oxydes mixtes de zirconium et de cérium.**

(57) L'invention concerne un procédé pour l'obtention de compositions à base d'oxydes mixtes de zirconium et de cérium présentant des surfaces spécifiques élevées et stables thermiquement, ledit procédé étant caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes : (i) on mélange, dans les proportions stoechiométriques correspondant à celles de la composition finale désirée, un sol de zirconium d'une part et un sol de cérium d'autre part, le rapport  $r$  entre le diamètre moyen  $r_1$  des particules constituant le sol de zirconium et le diamètre  $r_2$  des particules constituant le sol de cérium étant d'au moins 5, (ii) puis on sèche par atomisation le mélange ainsi obtenu, et enfin (iv) on calcine le produit séché. L'invention concerne également l'utilisation des compositions ainsi obtenues en tant que, ou pour la fabrication de, catalyseurs et/ou supports de catalyseurs, en particulier dans le domaine de la post-combustion automobile.

**EP 0 611 192 A1**

La présente invention concerne un nouveau procédé pour la préparation de compositions à base d'oxydes mixtes de zirconium et de cérium à surfaces spécifiques améliorées, en particulier à surfaces spécifiques élevées et stables thermiquement, et susceptibles ainsi de convenir notamment pour des applications dans le domaine de la catalyse, et en particulier celui de la post-combustion automobile, par exemple en tant que catalyseurs mêmes et/ou comme supports de catalyseurs. A ce titre, l'invention concerne également certaines des utilisations possibles des compositions ainsi obtenues.

L'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium apparaissent aujourd'hui comme deux constituants particulièrement importants et intéressants; ainsi, à titre d'exemple, ils sont tous deux de plus en plus fréquemment rencontrés, seuls ou conjointement, dans de nombreuses compositions pour catalyseurs dits multifonctionnels, notamment les catalyseurs destinés au traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en particulier des oxydes d'azote également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois voies"). On notera que de tels catalyseurs, tant au niveau de leurs compositions que de leur principe de fonctionnement, ont déjà été largement décrits dans la littérature et ont fait l'objet de nombreux brevets et/ou demandes de brevets.

Même si les raisons scientifiques qui ont été avancées à ce jour pour tenter d'expliquer ce fait apparaissent encore quelque peu incertaines, voire parfois contradictoires, il semble pourtant maintenant bien établi que les catalyseurs industriels "trois voies" qui contiennent à la fois de l'oxyde de zirconium et de l'oxyde de cérium sont globalement plus efficaces que les catalyseurs qui sont soit totalement exempts des deux oxydes précités, soit exempts de seulement l'un d'entre eux.

Dans des catalyseurs tels que ci-dessus, l'oxyde de zirconium et l'oxyde de cérium, qui peuvent d'ailleurs exercer une fonction catalytique propre et/ou une fonction de simple support pour d'autres éléments catalytiques tels que platine, rhodium et autres métaux précieux, sont généralement présents sous une forme non combinée, c'est à dire que l'on retrouve ces deux constituants, au niveau du catalyseur final, sous la forme d'un simple mélange physique de particules d'oxydes bien individualisées. Ceci résulte en partie du fait que ces catalyseurs à base d'oxyde de zirconium et d'oxyde de cérium sont le plus souvent obtenus par mélange intime des poudres d'oxydes correspondants, ou bien encore de précurseurs décomposables thermiquement en ces oxydes.

Or, pour diverses raisons, il se dégage au-

jourd'hui dans l'état de l'art une tendance de plus en plus marquée à essayer d'introduire et de mettre en oeuvre dans la composition du catalyseur les éléments zirconium et cérium non plus sous une forme séparée et non combinée, mais au contraire directement sous la forme de véritables oxydes mixtes  $ZrO_2-CeO_2$  du type essentiellement, et même de préférence totalement, solutions solides.

Toutefois, dans pareille situation, et il s'agit là d'une exigence tout à fait classique dans le domaine de la catalyse, il devient alors nécessaire de pouvoir disposer d'oxydes mixtes présentant une surface spécifique qui soit la plus élevée possible et aussi, de préférence, stable thermiquement. En effet, compte tenu du fait que l'efficacité d'un catalyseur est généralement d'autant plus grande que la surface de contact entre le catalyseur (phase catalytiquement active) et les réactifs est élevée, il convient que le catalyseur, tant à l'état neuf qu'après un emploi prolongé à plus ou moins hautes températures, soit maintenu dans un état le plus divisé possible, c'est à dire que les particules solides, ou cristallites, qui le constituent restent aussi petites et aussi individualisées que possible, ce qui ne peut être obtenu qu'à partir d'oxydes mixtes présentant des surfaces spécifiques élevées et relativement stables en températures.

La présente invention vise à la satisfaction d'un tel besoin.

Plus précisément encore, la présente invention se propose ainsi de mettre à disposition un nouveau procédé qui permette d'accéder de manière simple, économique et reproductible à une large gamme de compositions à base d'oxydes mixtes de type essentiellement ou totalement solutions solides dans le système  $ZrO_2-CeO_2$  (par large gamme de compositions, on entend ici que les proportions entre zirconium et cérium dans les solutions solides peuvent varier dans des limites très importantes, comme indiqué ci-après), lesdites compositions présentant pour avantages principaux d'une part de posséder une grande surface spécifique, et ceci même pour des teneurs élevées en cérium, et d'autre part de conserver une surface spécifique importante même après des calcinations à des températures élevées.

A cet effet, il est maintenant proposé, selon la présente invention, un nouveau procédé de synthèse convenant à la préparation de compositions à base d'oxydes mixtes de zirconium et de cérium, ledit procédé étant caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes essentielles suivantes :

(i) on mélange tout d'abord, dans les proportions stoechiométriques requises, un sol de zirconium d'une part et un sol de cérium d'autre part, le rapport  $r$  entre le diamètre moyen  $r_1$  des particules constituant ledit sol de zirconium et le diamètre moyen  $r_2$  des particules constituant ledit sol de cérium étant d'au moins 5 ( $r=r_1/r_2$ ),

(ii) puis on sèche par atomisation le mélange ain-

si obtenu,

(iii) t nfin on calcine le produit séché,

ce par quoi l'on obtient une composition finale à base d'oxydes mixtes de zirconium et de cérium présentant des caractéristiques de surface spécifique améliorées.

Grâce au procédé selon l'invention, on peut déjà obtenir des phases de type oxydes mixtes à des températures de calcination aussi basses qu'environ 700°C. Ce procédé permet donc de mettre en oeuvre des températures de réaction si inhabituellement basses au regard de ce qui est aujourd'hui connu dans le domaine de la synthèse des solutions solides que les produits auxquels il conduit présentent alors naturellement des surfaces spécifiques suffisamment élevées pour convenir à des applications en catalyse. L'étape de calcination permet essentiellement de former les phases solutions solides, de développer la cristallinité desdites solutions solides et/ou d'ajuster leur surface spécifique à une valeur finale désirée pour une application donnée. Les phases ainsi formées se révèlent clairement au moyen d'analyses diffractométriques aux rayons X. En outre, selon l'invention, on peut ajuster et contrôler facilement la taille des poudres finales obtenues, et ceci simplement en jouant sur la taille des sols initiaux.

Mais d'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets, mais non limitatifs, destinés à l'illustrer.

Dans l'exposé qui suit de la présente invention, on entend par surface spécifique, la surface spécifique B.E.T déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT - TELLER et décrite dans le périodique "The Journal of the American Society, 60, 309 (1938)".

Par ailleurs, chaque fois que l'expression oxyde mixte à base de zirconium et de cérium est utilisée, elle doit être entendue comme visant également une composition (ainsi que sa préparation) pouvant contenir en outre un élément dopant (stabilisant) tel que ci-après défini, en solution solide dans l'oxyde de zirconium et/ou de cérium.

En outre, les expressions sols de cérium et sols de zirconium sont ici prises dans leur sens le plus commun, c'est à dire qu'elles désignent tout système constitué de fines particules solides de dimensions colloïdales à base d'oxyde et/ou d'oxyde hydraté (hydroxyde) de cérium ou de zirconium, en suspension dans une phase liquide aqueuse, lesdites espèces pouvant en outre, éventuellement, contenir des quantités résiduelles d'ions liés ou adsorbés tels que par exemple des nitrates, des acétates ou des ammoniums. On notera que dans de tels sols, le cérium ou le zirconium peuvent se trouver soit totalement sous la forme de colloïdes, soit simultanément sous la for-

me d'ions et sous la forme de colloïdes, mais sans toutefois que la proportion représentée par la forme ionique n'excède 10% environ du total de l'espèce dans le sol. Selon l'invention, on met de préférence en oeuvre des sols dans lesquels le cérium et le zirconium sont totalement sous forme colloïdale.

Enfin, on indique ici que le diamètre moyen des colloïdes constituant les sols de départ doit être entendu comme désignant le diamètre hydrodynamique moyen de ces derniers, et tel que déterminé par diffusion quasi-élastique de la lumière selon la méthode décrite par Michael L. Mc CONNELL dans la revue Analytical Chemistry 53, n° 8, 1007 A, (1981). Pour des raisons liées uniquement à la simplicité et à la clarté de l'exposé, on notera que dans ce qui suit, on a utilisé également et indifféremment l'expression "taille moyenne de sol" pour désigner le diamètre hydrodynamique moyen des colloïdes constituant un sol donné.

Le procédé de synthèse des compositions selon l'invention va maintenant être développé plus en détails.

Comme indiqué précédemment, la première étape du procédé selon l'invention consiste donc à préparer un mélange entre un sol de zirconium et un sol de cérium.

Les sols de zirconium et les sols de cérium de départ mis en oeuvre selon l'invention, ainsi que leurs divers procédés de synthèse, sont bien connus de l'homme de l'art, et ont déjà été décrits dans la littérature. Certains de ces sols sont par ailleurs disponibles commercialement.

Ainsi, par exemple, des sols de zirconium peuvent être obtenus par hydrolyse à chaud d'une solution de chlorure ou de nitrate de zirconyle à une température comprise entre 140°C et 300°C, et de préférence entre 150°C et 200°C, la concentration de la solution de chlorure ou de nitrate de zirconyle étant de préférence comprise entre 0,1 et 2 mole/l exprimée en  $ZrO_2$ .

Il est également possible de préparer des sols de zirconium par hydrolyse à chaud d'une solution sulfurique de zirconium, en milieu nitrique ou en milieu chlorhydrique à une température comprise entre 80 et 150°C et de préférence vers 90°C, le rapport molaire  $SO_3/ZrO_2$  de la solution sulfurique de zirconium étant compris de préférence entre 0,34 et 1 et sa concentration variant de préférence de 0,1 à 2 mole/l exprimée en  $ZrO_2$ . Le sulfate basique de zirconium ainsi obtenu est ensuite neutralisé par une base, de préférence l'ammoniaque, jusqu'à l'obtention d'un pH d'environ 8; puis on lave et on disperse ensuite le gel obtenu par ajout d'une solution d'acide nitrique, le pH du milieu de dispersion étant alors de préférence compris entre 0,5 et 5.

Selon la présente invention, on peut utiliser des sols de zirconium présentant une taille moyenne comprise entre 5 nm et 500 nm, et avantageusement

comprise entre 10 et 200 nm.

Les sols de cérium utilisés dans l'invention peuvent, de même, être obtenus par toute technique appropriée, en particulier, mais non limitativement, selon les méthodes décrites dans les demandes de brevets FR-A- 2 583 735, FR-A- 2 583 736, FR-A- 2 583 737, FR-A- 2 596 380, FR-A- 2 596 382, FR-A- 2 621 576 et FR-A- 2 655 972 qui sont toutes au nom de la Demanderesse, et dont les enseignements sont ici totalement inclus à titre de référence.

Selon la présente invention, on peut mettre en oeuvre des sols de cérium dont la taille moyenne peut varier de 3 nm à 100 nm, de préférence entre 5 et 50 nm.

On notera que les pH initiaux, les concentrations, ainsi que l'ordre d'introduction, des sols de départ sont choisis et ajustés de manière telle que le mélange colloïdal résultant présente un caractère stable et homogène. A cet effet, des opérations d'agitation plus ou moins poussées peuvent être rendues nécessaires. En outre, les quantités de cérium et de zirconium à mettre en oeuvre et présentes dans le mélange résultant, doivent classiquement et simplement correspondre aux proportions stœchiométriques requises pour l'obtention de la composition finale désirée. Les compositions rendues accessibles par le procédé selon l'invention sont développées un peu plus en détails par la suite.

Selon une caractéristique essentielle du procédé selon l'invention, le rapport entre la taille moyenne du sol de zirconium et la taille moyenne du sol de cérium (étant entendu que ces deux tailles moyennes sont exprimées dans la même unité de mesure, par exemple en nanomètre) doit être supérieur ou égal à 5 environ. De préférence, ledit rapport est choisi supérieur ou égal à 10 environ, et encore plus préférentiellement d'au moins 20 environ. Il a été trouvé que les produits obtenus avec des rapports inférieurs à 5 environ, présentent des surfaces spécifiques particulièrement mauvaises et en tous cas nettement insuffisantes pour convenir pour des applications en catalyse.

Selon une variante particulièrement avantageuse et préférée de mise en oeuvre du procédé selon l'invention, on peut en outre introduire dans le mélange ci-dessus un troisième élément (ou élément dopant) qui sera choisi au sein des éléments déjà connus en soi pour stabiliser la surface spécifique des oxydes de zirconium  $ZrO_2$  et/ou des oxydes cériques  $CeO_2$ , lorsque ces oxydes se présentent sous forme seule et non combinée. Il a donc été ainsi trouvé que les agents qui sont connus en eux-mêmes pour stabiliser la surface spécifique des oxydes de zirconium (zircons) et/ou des oxydes cériques pris seuls comme indiqué ci-avant permettent également, et ceci de manière inattendue et surprenante, d'améliorer de manière substantielle et significative la surface spécifique des compositions du type oxydes

mixtes conformes à l'invention.

A titre d'agents stabilisants utilisables seuls ou en mélanges dans la présente invention, on peut citer notamment les éléments choisis parmi les terres rares, et en particulier l'yttrium, le lanthane, le praséodyme et le néodyme; les alcalino-terreux, en particulier le magnésium, le calcium et le baryum; l'aluminium; le silicium; le thorium; le scandium; le gallium; le bore; le titane; le vanadium; le niobium; le tantale; le chrome; le bismuth, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative. On notera que les trois agents stabilisants que sont le lanthane, l'aluminium et le silicium conviennent ici particulièrement bien.

L'agent stabilisant est le plus souvent introduit dans le mélange sous la forme de l'un de ses sels solubles. L'introduction sous la forme d'un sol n'est pas exclue, lorsque cette dernière existe bien entendu. La quantité d'agent stabilisant à mettre en oeuvre est alors généralement telle que la teneur en élément stabilisant, exprimée sous forme oxyde, dans la composition finale soit comprise entre 0,1 et 20% en poids par rapport à l'ensemble de ladite composition.

Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément à la deuxième étape du procédé selon l'invention, au séchage de celui-ci.

Selon l'invention, ce séchage doit être réalisé par atomisation, c'est à dire par pulvérisation du mélange de sols dans une atmosphère chaude (spray-drying). L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme d'arrosoir ou autre. On peut également utiliser des atomisateurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de pulvérisation susceptibles d'être mises en oeuvre dans le présent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de base de MASTERS intitulé "SPRAY-DRYING" (deuxième édition, 1976, Editions Gerge Godwin - London).

On notera que l'on peut également mettre en oeuvre l'opération d'atomisation-séchage au moyen d'un réacteur "flash", par exemple du type mis au point par la Demanderesse et décrit notamment dans les demandes de brevet français n° 2 257 326, 2 419 754 et 2 431 321. Dans ce cas, les gaz traitants (gaz chauds) sont animés d'un mouvement hélicoïdal et s'écoulent dans un puits-tourbillon. Le mélange à sécher est injecté suivant une trajectoire confondue avec l'axe de symétrie des trajectoires hélicoïdales desdits gaz, ce qui permet de transférer parfaitement la quantité de mouvement des gaz au mélange à traiter. Les gaz assurent ainsi en fait une double fonction : d'une part la pulvérisation, c'est à dire la transformation en fines gouttelettes, du mélange initial, et d'autre part le séchage des gouttelettes obtenues. Par ailleurs, le temps de séjour extrêmement faible (généralement inférieur à 1/10 de seconde environ) des particules dans le réacteur présente pour avantage, entre autres, de limiter d'éventuels risques de

surchauffe par suite d'un contact trop long avec les gaz chauds.

La température de l'atmosphère de séchage peut varier dans de larges limites, t elle dépend notamment du temps de séjour moyen que l'on désire ou que l'on peut imposer au produit atomisé une fois dans ladite atmosphère. D'une manière générale, les conditions du séchage (températures et/ou temps de séjour) sont déterminées classiquement de manière à au moins obtenir une élimination totale ou quasi-totale de l'eau résiduelle contenu dans le produit, c'est à dire, globalement, jusqu'à l'obtention d'un poids constant pour ce dernier.

Dans une dernière étape du procédé selon l'invention, le produit récupéré après séchage par atomisation doit enfin être calciné. Cette calcination est conduite jusqu'à formation complète du ou des oxydes mixtes désirés. Elle permet en outre de développer et/ou de parfaire la cristallinité des phases solutions solides formées, et elle peut être enfin ajustée en fonction de la température d'utilisation ultérieure réservée à la composition selon l'invention, et ceci en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en oeuvre est plus élevée. L'avantage de procéder à une calcination de la composition à une température supérieure à la température qui est strictement nécessaire pour obtenir sa formation et plus précisément encore au moins égale à sa future température d'utilisation est que l'on favorise ainsi la stabilisation des caractéristiques du produit final, c'est à dire en particulier que l'on vise par cette opération à limiter les risques liés à une possible évolution ultérieure du produit (notamment au niveau de sa surface spécifique) lorsque ce dernier est placé dans des conditions thermiques d'utilisation plus sévères que la température de calcination subie par lui lors de sa préparation.

L'étape de calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte n'est bien évidemment pas exclue.

Comme souligné ci-avant dans la description, il est possible, grâce au procédé selon l'invention, d'obtenir des solutions solides en mettant en oeuvre des températures de synthèse très basses, de l'ordre de 700°C, les solutions solides résultantes présentant alors les surfaces spécifiques les plus élevées. Il va de soi que les températures exactes auxquelles se formeront les solutions solides dépendent éminemment des compositions de ces dernières, en particulier des teneurs relatives en zirconium et en cérium et de la présence ou non d'un élément dopant, de sorte qu'il n'est pas possible d'énoncer de règle générale sur ce point.

Toutefois, dans la pratique, on observe que l'étape finale de calcination peut être convenablement mise en oeuvre avec des températures de calcination qui se limitent généralement à un intervalle de valeurs

comprises entre 700°C et 1000°C, de préférence comprises entre 800°C et 1000°C.

Même après des calcinations à températures élevées, c'est à dire en particulier des températures supérieures à celles qui sont strictement nécessaires pour former et/ou mettre clairement en évidence par rayons X les solutions solides désirées, les compositions obtenues selon l'invention conservent des surfaces spécifiques tout à fait acceptables.

Grâce au procédé selon l'invention, il est ainsi possible d'obtenir des compositions particulièrement intéressantes et qui vont maintenant être développées un peu plus en détails.

Ces compositions se caractérisent avant tout par leurs surfaces spécifiques élevées pour ce type de produits, à savoir supérieures à 10 m<sup>2</sup>/g.

Avantageusement, les compositions obtenues présentent une surface spécifique d'au moins 20 m<sup>2</sup>/g, de préférence encore d'au moins 30 m<sup>2</sup>/g, et encore plus préférentiellement d'au moins 40 m<sup>2</sup>/g. Dans certains cas, les compositions obtenues selon le procédé de l'invention peuvent même avoir des surfaces spécifiques d'au moins 50 m<sup>2</sup>/g.

En outre, selon une autre caractéristique intéressante de ces compositions, lorsque l'on soumet ces dernières à des températures de calcination relativement élevées, comme cela peut être le cas par exemple au cours de leur utilisation dans le domaine de la catalyse, notamment dans des pôts d'échappement, elles continuent encore à présenter des surfaces spécifiques tout à fait convenables; ainsi, portées à 800°C, les compositions obtenues selon l'invention conservent une surface spécifique qui est encore d'au moins 20 m<sup>2</sup>/g, de préférence d'au moins 30 m<sup>2</sup>/g, et encore plus préférentiellement d'au moins 40 m<sup>2</sup>/g, et lorsque ces compositions sont portées à 900°C, lesdites surfaces sont encore conservées à des valeurs d'au moins 10 m<sup>2</sup>/g, de préférence d'au moins 20 m<sup>2</sup>/g, et encore plus préférentiellement d'au moins 30 m<sup>2</sup>/g.

En d'autres termes, les compositions obtenues selon l'invention présentent, au niveau de leurs surfaces spécifiques, une très bonne stabilité thermique.

La présence des éléments cérium et zirconium (et éventuellement de l'élément dopant) au sein des compositions obtenues peut être mise en évidence par de simples analyses chimiques, alors que les analyses classiques en diffraction X indiquent la forme sous laquelle cette présence existe.

Ainsi, comme indiqué précédemment dans la description, les éléments susmentionnés sont présents dans les compositions sous une forme combinée de type essentiellement, et de préférence totalement, solutions solides ou oxydes mixtes. Les spectres en diffraction X de ces compositions révèlent en particulier, au sein de ces dernières, l'existence d'une phase majoritaire clairement identifiable et correspondant à celle d'un oxyde de zirconium cris-

tallisé dans le système cubique ou quadratique et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par rapport à une zircone pure, traduisant ainsi l'incorporation du cérium (éventuellement de l'élément dopant) dans le réseau cristallin de l'oxyde de zirconium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie. Aux teneurs élevées en cérium, on peut observer la présence de certaines quantités (minoritaires) d'un oxyde cérique soit non combiné soit contenant du  $ZrO_2$  en solution solide, mais dans les deux cas parfaitement noyé dans la matrice de la composition.

Exprimé sous forme d'oxydes, les compositions auxquelles le procédé selon l'invention permet d'aboutir peuvent contenir globalement de 1 à 49% en poids de cérium et de 99 à 51% en poids de zirconium. De préférence, la teneur en cérium est de 1 à 30% en poids et la teneur en zirconium de 99 à 70% en poids. Lorsque lesdites compositions contiennent en outre un agent dopant tel que signalé ci-avant, la teneur en cet élément, toujours exprimée sous forme oxyde, peut être comprise entre 0,1 et 20% en poids, et de préférence entre 1 et 10% en poids, par rapport à l'ensemble de la composition.

On voit donc que les solutions solides à hautes surfaces spécifiques obtenues selon l'invention peuvent varier dans une gamme très large de composition, en restant néanmoins majoritairement à base de zirconium. La teneur limite supérieure en cérium dans la composition n'est en fait imposée que par la seule limite de solubilité de cette espèce dans l'oxyde de zirconium.

Ainsi, les surfaces spécifiques remarquablement élevées des compositions obtenues selon l'invention font que ces dernières peuvent trouver de très nombreuses applications. Elles sont ainsi particulièrement bien adaptées pour être utilisées dans le domaine de la catalyse, comme catalyseurs et/ou comme supports de catalyseurs. Elles peuvent être employées comme catalyseurs ou supports de catalyseurs pour effectuer diverses réactions telles que, par exemple, la déshydratation, l'hydrosulfuration, l'hydrodénitrification, la désulfuration, l'hydrodésulfuration, la déshydrohalogénéation, le réformage, le réformage à la vapeur, le craquage, l'hydrocraquage, l'hydrogénation, la déshydrogénation, l'isomérisation, la dismutation, l'oxychloration, la déshydrocyclisation d'hydrocarbures ou autres composés organiques, les réactions d'oxydation et/ou de réduction, la réaction de Claus, le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, la déméthanation, la méthanation, la shift conversion.

Toutefois, une des applications les plus importantes des compositions obtenues selon l'invention réside bien entendu, comme déjà souligné ci-avant dans la description, dans l'utilisation de ces dernières comme constituants pour catalyseurs destinés au traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne. Plus particulièrement encore,

les compositions obtenues selon l'invention conviennent particulièrement bien pour la fabrication de catalyseurs destinés au traitement des gaz d'échappement des moteurs Diesel. Ainsi, dans cette application, les compositions sont, avant ou après leur imprégnation par des éléments catalytiquement actifs, tels que des métaux précieux, mises en forme pour former des catalyseurs, par exemple sous forme de billes, soit utilisées pour former un revêtement d'un corps réfractaire tel qu'un monolithe en céramique ou métallique, ce revêtement étant bien connu dans l'état de l'art sous le terme de "wash-coat".

Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

#### Exemple 1

De manière à obtenir un oxyde mixte final de composition pondérale suivante : 70%  $ZrO_2$  - 30%  $CeO_2$ , on mélange d'une part 7500 g d'un sol de cérium (préparé selon l'enseignement de la demande de brevet FR-A- 2 583 736) contenant 180 g de  $CeO_2$  et présentant une taille moyenne de colloïdes d'environ 5 nm, avec d'autre part 2100 g d'un sol de zirconium à 20% en poids de  $ZrO_2$  et présentant une taille moyenne de colloïdes de 100 nm ( $r = 20$ ).

Le mélange ainsi obtenu est ensuite séché par atomisation au moyen d'un atomiseur type Büchi, et ceci dans les conditions suivantes :

- température d'entrée des gaz : 250°C
- température de sortie des gaz : 110°C
- pression d'atomisation : 1,5 bar

Après récupération puis calcinations sous air à différentes températures, les surfaces spécifiques BET des produits obtenus sont les suivantes :

- 6 heures à 600°C : 40 m<sup>2</sup>/g
- 6 heures à 800°C : 25 m<sup>2</sup>/g
- 6 heures à 900°C : 16 m<sup>2</sup>/g
- 6 heures à 1000°C : 15 m<sup>2</sup>/g

Sur le produit calciné à 900°C, on observe, par analyse du spectre de diffraction aux rayons X, la présence des solutions solides suivantes :

- une première phase solution solide constituée de  $CeO_2$  (25% en poids environ) dans du  $ZrO_2$ ; la taille moyenne des cristallites dans cette solution solide est de l'ordre de 10 nm.
- une deuxième phase solution solide constituée de  $ZrO_2$  (10% en poids environ) dans du  $CeO_2$ ; la taille des cristallites est de l'ordre de 9,5 nm.

#### Exemple 2

On reproduit l'exemple 1, à cette différence près que l'on utilise ici un sol de zirconium présentant une taille moyenne de colloïdes de 50 nm environ ( $r = 10$ ).

La surface spécifique BET du produit obtenu après une calcination de 6 heures à 900°C est de 15

m<sup>2</sup>/g.

### Exemple 3

Cet exemple illustre l'invention dans le cadre de l'utilisation d'un agent dopant, ici le silicium.

On reproduit l'exemple 1, à cette différence près que l'on ajoute en outre dans le mélange un sol de silice à titre de dopant, et ceci de manière à obtenir une composition conforme à l'invention dopée respectivement par 5%, 10% et 15% en poids de silicium, exprimé sous forme de silice SiO<sub>2</sub>.

Les surfaces spécifiques BET des produits obtenus après calcination 6 heures à 900°C sont alors, respectivement, de 24 m<sup>2</sup>/g, 33 m<sup>2</sup>/g et 39 m<sup>2</sup>/g.

Sur le produit dopé par 5% en poids de silice, les phases suivantes ont en outre été détectées aux rayons X :

- une première phase solution solide constituée de CeO<sub>2</sub> (20% en poids environ) dans du ZrO<sub>2</sub>; la taille moyenne des cristallites dans cette solution solide est de 10 nm environ.
- une deuxième phase solution solide constituée de ZrO<sub>2</sub> (15% environ) dans du CeO<sub>2</sub>; la taille moyenne des cristallites est de 9 nm environ.

### Exemple 4

Cet exemple illustre l'invention dans le cadre de l'utilisation du lanthane comme agent dopant.

On reproduit l'exemple 1, à cette différence près que l'on ajoute en outre dans le mélange du nitrate de lanthane à titre de dopant, et ceci de manière à obtenir une composition finale dopée par 6% en poids de lanthane, exprimé sous forme La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La surface spécifique BET du produit obtenu après calcination 6 heures à 900°C est alors de 23 m<sup>2</sup>/g.

### Exemple 5

Cet exemple illustre l'invention dans le cadre de l'utilisation du praséodyme comme agent de dopage.

On reproduit l'exemple 1, à cette différence près que l'on ajoute en outre dans le mélange initial du nitrate de praséodyme à titre de dopant, et ceci de manière à obtenir une composition finale dopée par 5% en poids de praséodyme, exprimé sous forme Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>.

La surface spécifique BET du produit obtenu après calcination 6 heures à 900°C est alors de 25 m<sup>2</sup>/g.

### Exemple 6

Cet exemple illustre l'invention dans le cadre d'un dopage par de l'aluminium.

On reproduit l'exemple 1, à cette différence près que l'on ajoute en outre dans le mélange initial de sols de zirconium et de cérium un sol de bohémite à titre de dopant, et ceci de manière à obtenir une composition finale dopée par 5% en poids d'aluminium, exprimé sous forme Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La surface spécifique BET du produit obtenu après calcination 6 heures à 900°C est alors de 25 m<sup>2</sup>/g.

### Exemple 7

Cet exemple illustre l'invention dans le cadre d'un dopage par du titane.

On reproduit l'exemple 1, à cette différence près que l'on ajoute en outre dans le mélange initial de sols un sol de titane, et ceci de manière à obtenir une composition finale dopée à raison de 2% en poids de titane, exprimé sous forme TiO<sub>2</sub>.

La surface spécifique BET du produit obtenu après calcination 6 heures à 900°C est alors de 18 m<sup>2</sup>/g.

Sur ce produit, les phases suivantes ont été détectées aux rayons X :

- une première phase solution solide constituée de CeO<sub>2</sub> (30% en poids environ) dans du ZrO<sub>2</sub>; la taille moyenne des cristallites dans cette solution solide est de l'ordre de 8 nm.
- une deuxième phase solution solide constituée de ZrO<sub>2</sub> (5% en poids environ) dans du CeO<sub>2</sub>; la taille moyenne des cristallites est alors de l'ordre de 9 nm.

### Exemple 8 (comparatif)

On reproduit l'exemple 1, à cette différence près que l'on met en oeuvre ici un sol de zirconium présentant une taille moyenne de colloïdes d'environ 10 nm (r = 2).

La surface spécifique BET du produit obtenu après calcination 6 heures à 900°C n'est seulement que de 2 m<sup>2</sup>/g.

### Exemple 9

On reproduit l'exemple 1, à cette différence près que les proportions entre le sol de zirconium et le sol de cérium sont cette fois ajustées de manière à obtenir une composition finale présentant les rapports pondéraux en oxydes suivants : 80% ZrO<sub>2</sub> - 20% CeO<sub>2</sub>.

La surface spécifique BET du produit obtenu après calcination 6 heures à 900°C est alors de 30 m<sup>2</sup>/g.

### Exemple 10

On reproduit l'exemple 9, à cette différence près

